

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Paul PARIS

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Evolutions des propriétés
des cristaux semi-conducteurs ou ioniques
soumis à un bombardement électronique
d'énergie moyenne**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

Président

F. DAVOINE

G. ASCH

P. PINARD

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Paul PARIS

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Evolutions des propriétés des cristaux semi-conducteurs ou ioniques soumis à un bombardement électronique d'énergie moyenne

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD

Président

F. DAVOINE

G. ASCH

P. PINARD

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



THÈSE

présentée

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jean-Paul PARIS

Ingénieur N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Évolutions des propriétés

des cristaux semi-conducteurs ou ioniques

Digitized by the Internet Archive
in 2026

d'énergie

DEUXIÈME THÈSE

Propriétés données par le volume

Soutenue le 5 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

Président

M. R. BERNARD

Examinateurs

E. DAVOINE

G. ASCH

P. BILLARD

Lyon

Imprimerie 1965 Paris
23, rue Chaligny 75

1965

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

MM. LAFOUCRIERE

DREUX

TEICHNER

PAVANS de CECCATTY

MERLIN

DUFAY Maurice

PHILBERT

COHEN-ADAD

DAVID Louis

CHANEL

MAURY

DEPRAZ

GAUTHIER Jean

GAUME

Physique nucléaire théorique

Chimie organique

Chimie industrielle

Zoologie

Chimie analytique

Physique de l'Atmosphère

Physique nucléaire

Chimie

Géologie générale

Psychophysiologie

Méthodes Mathématiques de la Physique

Physique nucléaire

Chimie

Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON

LAFORGUE

LEGAY

UZAN

CHENEVOY

GINET

ASCH

MICHEL Pierre

DUCET

Mlle MAITROT

GEVIN

PONASSE

d'INCAN

LEFEBVRE

PERNET

CHERY

BERGEON

Mlle GAUTHERON

DESCOTES

ERBEIA

Mme ERICSON

LEMOIGNE

Mathématiques

Physique

Zoologie expérimentale S.P.C.N.

Physique S.P.C.N.

Géologie appliquée

Zoologie

Physique

Minéralogie

Biologie végétale

Physique

Géologie générale

Mathématiques

Physique

Mathématiques

Mathématiques

Physique

Physique C.S.U.

Chimie biologique

Chimie organique

Physique

Physique générale

Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL

MATHIEU

PICARD Philippe

DEMARCO

MICHEL Georges

LEBRETON

DAVID Jean

TOUSSET

FEUVRAIS

Mécanique

Mécanique des Fluides

Mathématiques

Géologie générale

Biochimie

Biologie végétal

Biologie animale

Chimie propédeutique

Physique électricité

MM.PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mlle CALAIS
GUSAKOW
Mlle THOMAS

Mathématiques
Physique M.P.C.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T.M.P.
Mathématiques C.S.U.
Physique
Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M.PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M.BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M.ROUX

-:-:-:-

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

1900

Ce travail a été effectué dans le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je prie son Directeur, Monsieur le Professeur R.BERNARD qui a bien voulu accepter de présider la Commission d'Examen, de trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur ASCH de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de sa participation au Jury.

C'est Monsieur le Professeur F. DAVOINE qui a dirigé cette étude. Je lui témoigne ici ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués avec bienveillance.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Monsieur P.PINARD, Maître de Conférences, pour l'aide précieuse et amicale qu'il m'a, très souvent, apportée.

Enfin, je remercie tous mes camarades de laboratoire qui ont su créer un climat de sympathique collaboration.

-:-:-:-

SOMMAIRE

- I - Introduction
- 2 - Le microscope électronique à balayage
 - 2.1. La sonde
 - 2.2. Formation de l'image
 - 2.2.1. Conductivité
 - 2.2.2. Emission secondaire
 - 2.2.3. Luminescence
 - 2.2.4. Remarques sur la formation de l'image
 - 2.3. Ensemble de pompage
 - 2.4. Le porte-objet
 - 2.5. Caractéristiques de l'excitation électronique
- 3 - Etude expérimentale
 - 3.1. Les échantillons
 - 3.1.1. Monocristaux
 - 3.1.2. Couches vaporisées
 - 3.1.3. Echantillons frittés
 - 3.2. Mise en évidence des propriétés sous bombardement électronique
 - 3.2.1. Remarques
 - 3.3. Résultats
 - 3.3.1. Conductivité
 - 3.3.2. Emission secondaire
 - 3.3.3. Luminescence
 - 3.3.4. Remarques sur ces résultats
- 4 - Interprétations théoriques
 - 4.1. Interactions électrons-solide
 - 4.1.1. Emission secondaire
 - 4.1.2. Emission de photons
 - 4.1.3. Création de défauts

4.2. Interprétations des variations d'émission secondaire
et de luminescence

4.2.1. Examen des échantillons à 20°C

4.2.2. Examen des échantillons à 200°C

4.2.3. Examen des échantillons à -193°C

4.2.4. Influence de la nature de l'objet

5 - Conclusion

--:--:--

I - INTRODUCTION

L'interaction d'un faisceau électronique et d'un solide semi-conducteur ou isolant donne lieu à des phénomènes qui résultent de la perte d'énergie des électrons dans le réseau.

Parmi ces effets, citons en particulier :

1. L'émission électronique secondaire : des électrons sont émis avec une énergie de quelques eV. Le coefficient $\delta = \frac{I_s}{I_p}$, rapport de l'intensité secondaire à l'intensité primaire, caractérise cette émission.
2. L'émission de photons ou cathodoluminescence. Elle n'intervient que pour les substances ne possédant pas, à l'état fondamental, d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons excités retombent dans la bande de valence par une transition radiative.
3. La transformation ou la création de défauts au sein du réseau cristallin.

L'essentiel de notre travail a consisté en l'étude du comportement du Sulfure de Cadmium lorsqu'il est soumis à un bombardement électronique. Nous avons rapproché les résultats expérimentaux obtenus avec cette substance de ceux fournis par différents autres corps, en particulier, les halogénures alcalins. Une telle comparaison trouve son intérêt dans le fait que ces derniers présentent le caractère ionique pratiquement pur et constituent ainsi l'isolant théorique idéal le plus simple. Nous avons pensé que cette méthode serait susceptible

de fournir de précieux renseignements sur les processus d'interaction.

Le caractère photoconducteur du Sulfure de Cadmium a fait l'objet de nombreuses études et se trouve à la base d'applications importantes : cette substance est utilisée, par exemple, pour les amplificateurs de lumière et pour la détection de rayonnements électromagnétiques, en raison de son temps de réponse lent et des puissances de l'ordre de plusieurs watts qu'elle est capable de supporter (1). Par contre, l'influence d'un bombardement électronique sur ses propriétés est mal connue. Divers auteurs ont mis en évidence soit des variations de conductivité après irradiation (2, 3, 4) soit des variations de luminescence en cours même d'irradiation (5, 6, 7, 8, 9). Mais la comparaison des résultats est difficile car les conditions d'excitation sont différentes dans chaque cas.

Nous nous sommes efforcé d'établir, en définissant avec précision les conditions expérimentales, une corrélation entre les évolutions :

- de l'émission secondaire,
- de la luminescence,
- de la conductibilité

sous bombardement électronique. L'expérience nous a prouvé, tout d'abord, que l'émission secondaire et la conductibilité étaient intimement liées. De plus, le comportement de ces trois phénomènes, à différentes températures, nous a confirmé que la luminescence était la manifestation radiative de processus communs.

Mais la forte résistivité électrique du Sulfure de Cadmium rend difficile la mesure du coefficient réel

d'émission secondaire. En effet, il n'est pas possible de déterminer, d'une façon précise, le potentiel de la surface par suite de l'apparition, au cours même des mesures, d'une "charge de surface". L'emploi d'une irradiation continue d'un même point de l'objet est donc à proscrire et c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser une technique impulsionnelle dans laquelle, après chaque impact d'électrons, le potentiel de la surface de l'échantillon reprend sa valeur initiale.

La tension d'accélération des électrons incidents joue aussi un rôle très important : une énergie trop forte entraîne l'émission de rayons X (raies caractéristiques et brehmstrahlung) qui, en faisant apparaître de nouveaux phénomènes (effet photoélectrique, électrons Auger, rayons X de fluorescence), masque plus ou moins les effets engendrés directement par les primaires, tandis que pour des électrons trop lents, les interactions superficielles, grandement influencées par les couches adsorbées, sont prépondérantes.

Différentes méthodes ont été décrites (10, 11, 12, 13, 14). Le microscope électronique à balayage qui s'apparente beaucoup à l'une d'entre elles (11), est un moyen d'investigation efficace de l'interaction d'un faisceau électronique avec le solide. En effet, il présente l'intérêt de fournir une irradiation locale plus ou moins rapide de l'échantillon et, cette analyse ponctuelle, tout en limitant la contamination de la surface, permet d'évaluer qualitativement l'évolution des propriétés de l'objet après chaque passage du faisceau explorateur.

Cet instrument a déjà été utilisé pour l'étude d'un certain nombre de phénomènes présentant un caractère cumulatif sous bombardement électronique (15, 16). Nous lui

avons apporté quelques modifications qui nous ont permis de mettre en évidence les évolutions des émissions induites et de dégager l'influence de plusieurs facteurs, en particulier :

- la structure cristalline de l'échantillon,
- sa température,
- les conditions d'excitation.

En comparant les résultats obtenus par divers auteurs sur les halogénures alcalins (14, 16, 29, 40, 48), nous avons ensuite tenté d'interpréter théoriquement ces effets.

-:-:-:-

2 - LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La méthode de microscopie à balayage consiste à explorer l'objet par lignes et images successives au moyen d'un spot électronique très fin. Celui-ci engendre alors, sur la surface, des phénomènes dont les variations locales caractérisent l'échantillon. Ces dernières, une fois collectées, servent, après amplification, à moduler l'intensité du faisceau

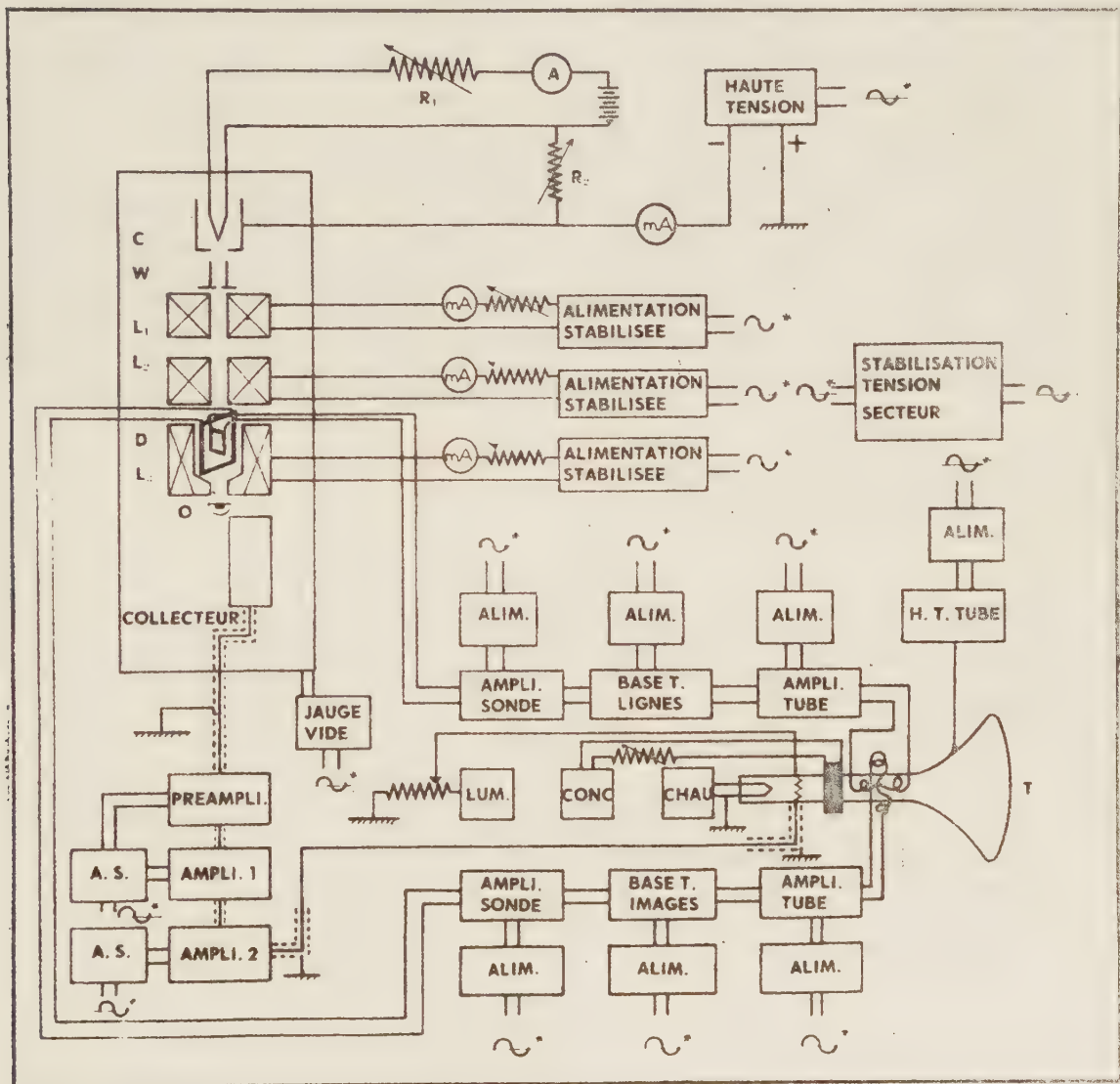


Fig. 1 - Schéma de principe du microscope électronique à balayage

d'un tube cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau analyseur. Ainsi est restituée une image agrandie de la zone bombardée.

Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la Figure 1.

2.1. LA SONDE

=====

Un canon à électrons puis trois lentilles magnétiques produisent, à la surface de l'objet, un spot électronique dont le diamètre, dans les meilleures conditions, atteint 3 microns environ. Le balayage est assuré au moyen de deux bases de temps lignes et images qui envoient des signaux en dents de scie amplifiés aux bobines de déflection de la sonde et du tube cathodique. On peut superposer au signal, dans le système de déflection de la sonde, un courant continu réglable qui permet de rechercher ainsi des zones privilégiées sur l'objet.

2.2. FORMATION DE L'IMAGE

=====

La "réponse" locale fournie par l'objet sous l'action du faisceau électronique est recueillie au moyen d'un collecteur dont la nature dépend du phénomène choisi pour former l'image.

Nous avons utilisé trois effets (Figure 2) :

- la conductibilité électrique,
- l'émission secondaire,
- la luminescence.

2.2.1. Conductibilité

La résistivité de l'échantillon varie lorsqu'il est soumis à une excitation photonique ou ionisante. Dans le cas

d'une irradiation électronique, on recueille le courant transmis par l'échantillon. Ce dernier, déposé sur un support conducteur, est alors relié à la masse par l'intermédiaire d'une forte résistance ($470\text{K}\Omega$) et le signal détecté est la variation de potentiel aux bornes de celle-ci. Le courant utile consiste donc en la différence entre les courants primaire I_p et secondaire I_s .

La valeur de la résistance de charge dépend de l'isolement de l'échantillon lequel, dans le porte-objet que nous avons construit, est assuré par du Téflon.

Nous avons déjà signalé les difficultés de mesure provenant de la nature même de l'objet. Le fait d'obtenir une image nette prouve que le faisceau primaire n'est pas altéré par une accumulation superficielle de charge et que le Sulfure de Cadmium est assez conducteur pour les éliminer entre deux passages successifs du spot.

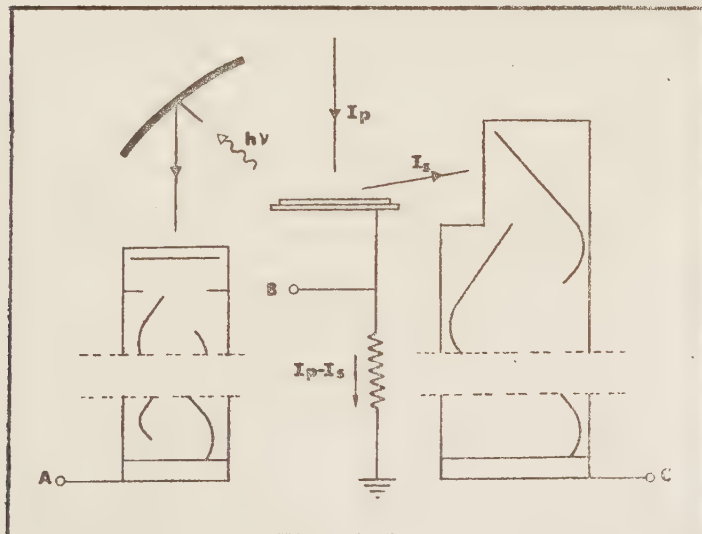


Fig. 2 - Collecteurs pour la formation de l'image.

2.2.2. Emission secondaire (15)

En regard de l'objet, on place la première dynode, convenablement polarisée, d'un multiplicateur ouvert d'électrons qui collecte les secondaires vrais et les rétrodiffusés. Le contraste des images ainsi obtenues résulte donc des variations locales d'une part de l'émission secondaire vraie, d'autre part, de la rétrodiffusion ; cette dernière, principalement due à la topographie de la surface, est prépondérante pour des primaires de 5 KeV.

Une telle méthode, toutefois, ne permet pas d'apprécier quantitativement les évolutions du coefficient d'émission secondaire. Aussi, dans le but de déterminer δ avec précision, nous avons réalisé le dispositif expérimental (17) de la Figure 3.

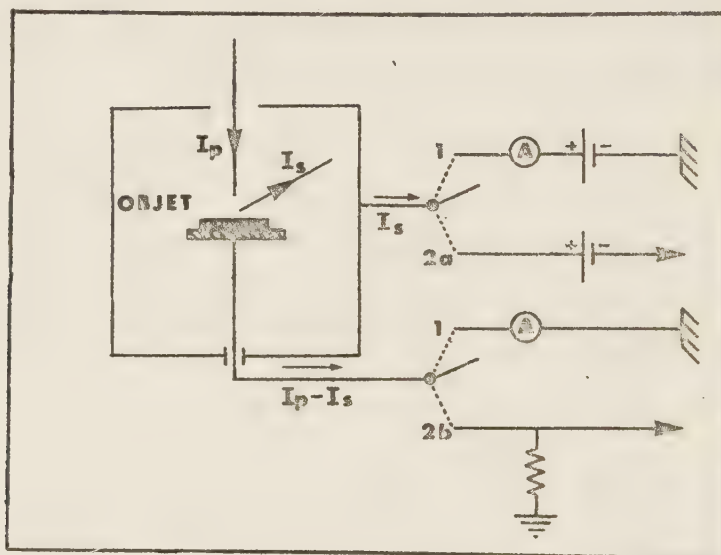


Fig. 3 - Mesure du coefficient d'émission secondaire.

Une cage de Faraday entoure l'échantillon. Afin de recueillir tous les électrons secondaires, elle est portée à un potentiel positif dont la valeur dépend de sa géométrie. Avec un diamètre de 100 mm et une hauteur de 120 mm,

une tension de 50 volts est nécessaire pour collecter la totalité des électrons secondaires. Les courants transmis ($I_p - I_s$) et émis (I_s) par l'objet sont mesurés grâce à deux nano-ampéremètres électroniques.

La conception du support de l'objet permet de faire varier, en cours même d'irradiation et de façon continue, la température de l'échantillon entre -193°C et $+300^{\circ}\text{C}$ (Voir section 2.4). De plus, afin de contrôler la zone où l'on effectue les mesures, il est possible, grâce à un inverseur, de former par les deux processus l'image de la surface étudiée en envoyant directement ces courants dans les étages amplificateurs. Ne bénéficiant plus du gain du multiplicateur d'électrons, les images obtenues sont de qualité médiocre en raison du bruit de fond considérable alors introduit. D'autre part, les dimensions de la cage de Faraday sont telles que la distance du porte-objet au diaphragme de sortie est plus grande que lors de l'emploi normal. Ce système donne donc un grossissement plus faible et la densité électronique est alors diminuée.

2.2.3. Luminescence (16)

Les photons émis par l'objet sont réfléchis, au moyen d'un miroir concave, sur la photocathode d'un tube photomultiplicateur. On dispose de deux tubes dont les maxima de sensibilité sont situés soit dans le rouge (6911 du Mont) soit dans le vert (51 AVP Radiotechnique) correspondant aux deux bandes d'émission du Sulfure de Cadmium.

2.2.4. Remarques sur la formation de l'image et sur la mesure de l'émission secondaire.

Nous avons signalé que le multiplicateur d'électrons recueillait à la fois les électrons secondaires vrais et les électrons rétrodiffusés. Le pourcentage de ces derniers est

pratiquement constant pour les tensions d'accélération considérées (18), de sorte que le contraste de l'image provient uniquement des variations de l'émission secondaire vraie.

Par contre, les mesures au moyen de la cage de Faraday, si elles ne présentent pas un caractère absolu, donnent, néanmoins, des indications précises sur les variations du courant secondaire vrai. Sa mesure réelle peut être effectuée en ajoutant un champ magnétique destiné à courber la trajectoire des secondaires d'énergie inférieure à 50 eV ; ils sont alors collectés par une électrode polarisée tandis que les électrons réfléchis possédant une énergie voisine des primaires (courbe de la Figure n° 4) ne sont pas perturbés et sont ainsi éliminés.

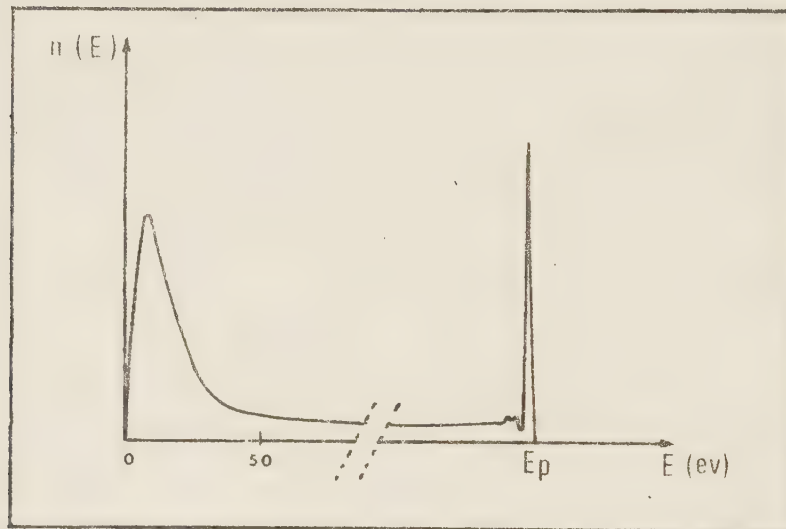


Fig. 4 - Répartition énergétique des électrons réémis.

De toute manière, pour des potentiels primaires inférieurs à 2000 Volts, les électrons lents, c'est-à-dire les vrais secondaires, constituent la plus grande partie du courant électronique secondaire total (19).

2.3. ENSEMBLE DE POMPAGE

=====

C'est un ensemble classique composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à air liquide. Signalons que les huiles aux silicones étant à proscrire (15), nous avons utilisé l'huile Apiezon C dont la tension de vapeur est de 10^{-8} mm de Hg à 20°C.

2.4. PORTE-OBJETS

=====

Lors des examens qualitatifs d'échantillons, nous avons utilisé un porte-objet (16) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- il permet le changement d'échantillon sans provoquer d'entrée d'air,
- l'isolement électrique est suffisant pour que le courant transmis par l'échantillon puisse être mesuré ou injecté aux étages amplificateurs,
- il offre, enfin, la possibilité d'observer sous incidence variable le comportement de l'objet entre -193°C et +200°C et ceci de façon continue.

Pour mesurer le coefficient δ en fonction de la température, nous avons employé un système comportant les mêmes avantages (mis à part le changement d'objet) mais dont les propriétés d'isolements électrique et thermique ont été améliorées.

Le porte-objet que nous avons construit (Figure 5) est constitué par un tube de cuivre fermé à l'extrémité qui supporte l'échantillon. La cage de Faraday comporte une ouverture circulaire à mi-hauteur permettant le passage du tube. L'isolement thermique et électrique est

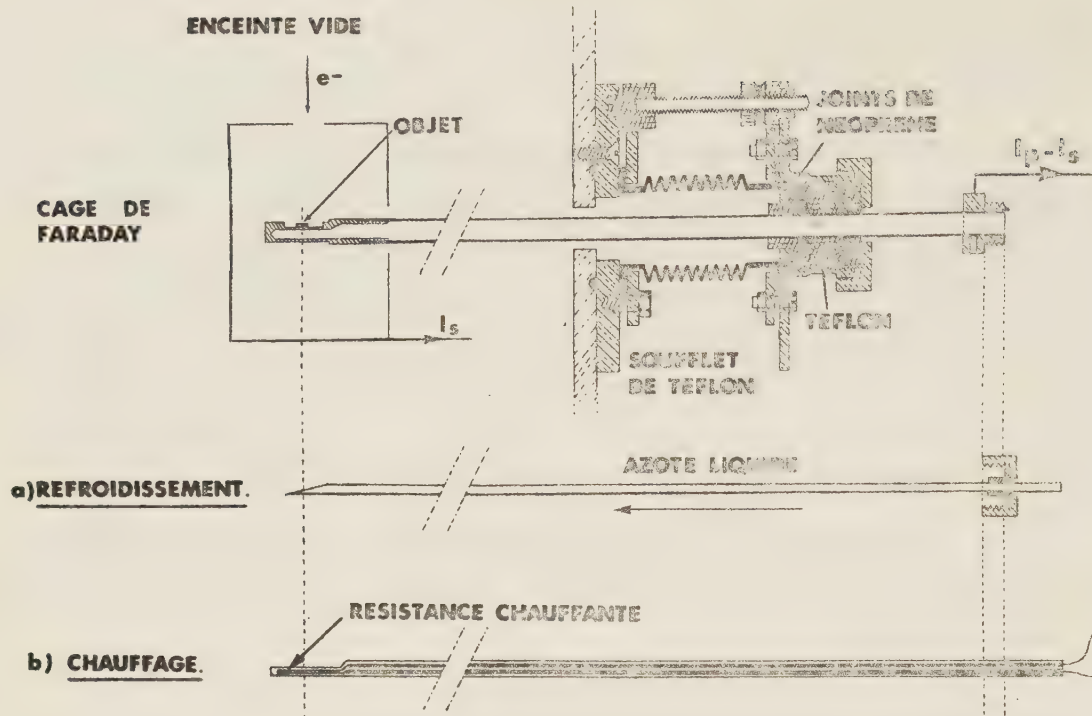


Fig. 5 - Porte-objet et système de modification de la température.

assuré par un soufflet de Téflon sur lequel est monté un passage coulissant dont les bagues de serrage sont également en Téflon. Les supports du soufflet qui évitent son écrasement et assurent de plus un centrage précis de l'objet sont des systèmes à molettes.

A partir de la température ambiante, le refroidissement de l'échantillon est obtenu par circulation d'air liquide au-dessous de l'objet (Figure 5a). En remplaçant le tube d'alimentation par une résistance chauffante (Figure 5b) on peut porter la température de l'objet jusqu'à 300°C. Pour l'observation d'une même zone, lors d'un cycle thermique, on compense le déplacement que provoquent les dilatations par le déplacement du pinceau primaire (courant continu se superposant aux dents de scie envoyées dans les bobines de déflexion).

Des étalonnages préliminaires effectués à l'aide de microcouples cuivre-constantan placés sur le porte-objet et sur

un échantillon identique à ceux observés, permettent de connaître, avec une bonne précision, la température de la surface étudiée ainsi que la vitesse des variations. Pour toutes les manipulations, la vitesse est de 6°C/minute.

Il est possible ainsi de faire varier, en cours même d'observation, la température de l'échantillon de façon continue et contrôlée dans un large intervalle. Le contact thermique et électrique avec le support est réalisé au moyen d'un ciment conducteur à l'argent.

2.5. CARACTERISTIQUES DE L'EXCITATION ELECTRONIQUE

En agissant, à la fois, sur la polarisation du wehnelt et la distance focale des lentilles réductrices, on peut faire varier l'intensité du faisceau primaire de 10^{-10} à 10^{-7} Ampère. Si le spot a un diamètre exact de 3,3 microns, la densité électronique d'irradiation est alors comprise entre 10^{-3} et 1 Ampère/cm².

La tension d'accélération est continûment variable entre 1000 et 7000 volts.

Le balayage carré compte 100 lignes par image. L'image restituée mesure 5 x 5 cm et correspond, sur l'objet, à une zone de 300 microns de côté pour le grossissement x150. Les lignes sont alors contiguës et chaque point de la surface est soumis à un seul passage du faisceau. La durée de ce passage est de 10^{-4} ou 4.10^{-4} seconde et sa fréquence celle des images : 1 ou 0,25.

Au grossissement x500, la vitesse linéaire du spot est plus faible et, en outre, les lignes se chevauchent : chaque point reçoit dans ce cas, pour un temps donné, huit fois plus d'électrons qu'au grossissement x150.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE

3.1. LES ECHANTILLONS

=====

Les échantillons utilisés pour ce travail sont soit des monocristaux, soit des couches vaporisées, soit enfin des échantillons frittés.

3.1.1. Monocristaux

Ils sont obtenus par sublimation puis recristallisation d'après la méthode de Reynolds (20, 21) à partir de poudre de Sulfure de Cadmium spectroscopiquement pure (Fluka commercial). Leurs dimensions moyennes sont de l'ordre de 3 x 2 x 2 mm. L'étude de la réponse spectrale permet de déterminer approximativement la nature et la concentration des impuretés introduites lors de la sublimation (22).

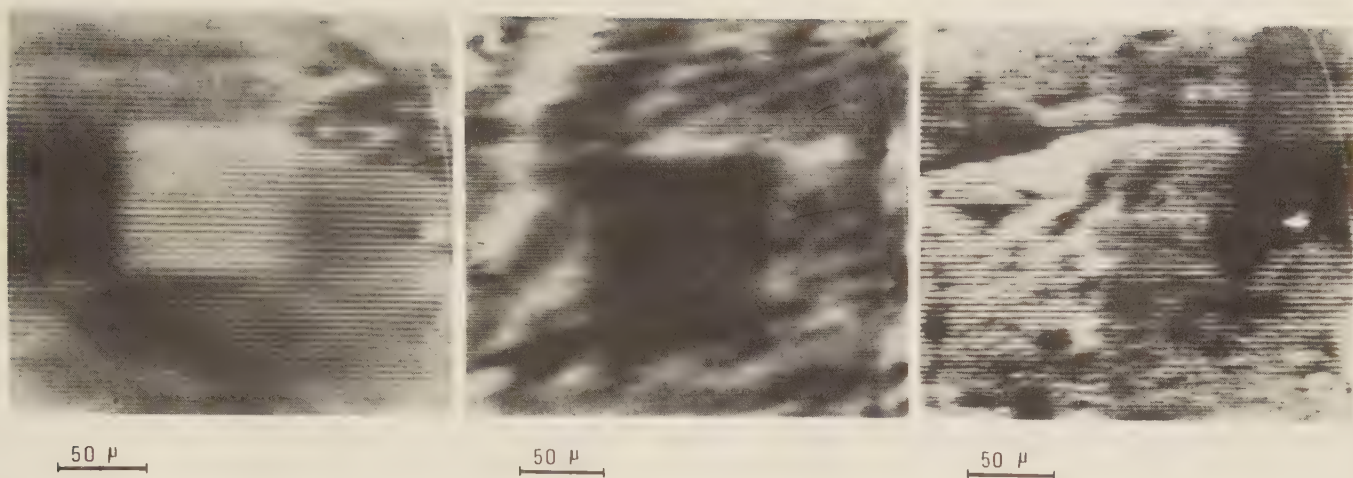
3.1.2. Couches vaporisées

Le Sulfure de Cadmium est vaporisé sur un support conducteur chauffé, préalablement dégazé pendant 2 heures environ à 300°C (22). La température du support détermine l'aspect de la couche : à l'ambiante, le Sulfure de Cadmium vaporisé est noir. Si la température atteint 150°, il devient brun clair mais le coefficient de réflexion des molécules de Sulfure de Cadmium sur le support augmente très rapidement et, à partir de cette température, il devient pratiquement impossible de réaliser des films d'une épaisseur supérieure à 500 Å.

La nature du support joue également un rôle important car elle peut favoriser à la fois une orientation préférentielle et la croissance des grains. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'or et l'argent écroui puis recuit et avec l'argent vaporisé sur mica fraîchement clivé. Dans ce dernier cas, les couches se déposent suivant le plan (001) et la grosseur moyenne des grains est de l'ordre de 500 Å alors que, sur un support amorphe, leur dimension ne dépasse pas 200 Å. Ces grandeurs ont été déterminées par microscopie électronique (22) ; l'épaisseur des échantillons, comprise entre 0,05 et 3 microns, est mesurée au microscope interférentiel.

Le recuit, dans une atmosphère contrôlée, influence la grosseur des grains et offre, de plus, la possibilité de doper à volonté les échantillons. Le dopage (23) est obtenu par diffusion d'impuretés telles que le cuivre ou l'argent dans le réseau de base : les films sont chauffés dans une poudre de Sulfure de Cadmium où les impuretés, en proportion connue, sont intimement mélangées. La température de traitement est de 450°C et les durées de maintien varient de 12 à 48 heures. Effectué en atmosphère inerte, le chauffage conduit à de meilleurs résultats que dans l'air. En particulier, la présence d'oxygène change l'aspect de la couche et fait varier ses propriétés photoconductrices (22).

Il faut aussi noter que la pureté du produit de départ lors d'une vaporisation n'est pas respectée dans le dépôt et peut d'ailleurs varier d'une vaporisation à une autre.

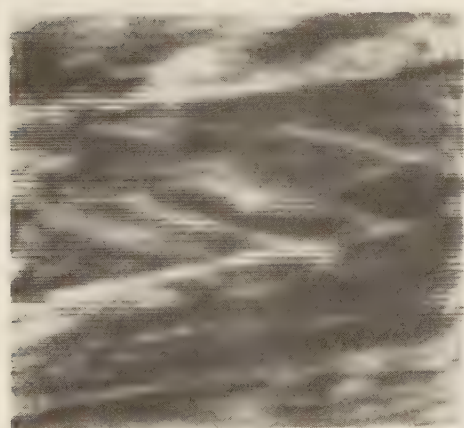


(a) CONDUCTIVITE

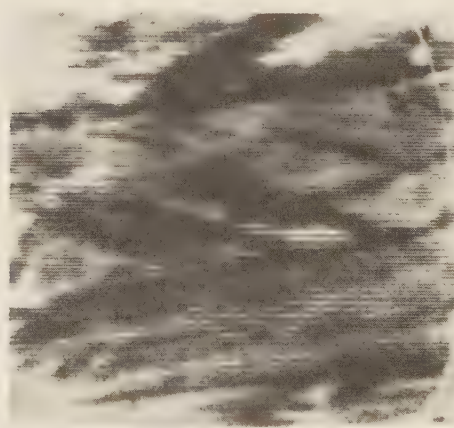
(b) EMISSION SECONDAIRE

(c) LUMINESCENCE

Fig. 6 — INFLUENCE DE LA DENSITÉ ELECTRONIQUE PRIMAIRE (X 150)



(a) CONDUCTIVITÉ



(b) EMISSION SECONDAIRE

Fig. 7 — MONOCRISTAL DE SULFURE DE CADMIUM (X 150)

3.1.3. Echantillons frittés

Les poudres de composition connue sont frittées sans liant puis recuites 48 heures à 400°C sous atmosphère inerte. L'intérêt de ce procédé réside dans le fait que l'on peut contrôler facilement le dopage. En outre, cette méthode permet de fabriquer des échantillons de taille quelconque.

3.2. MISE EN EVIDENCE DES VARIATIONS DE CONDUCTIVITE, D'EMISSION =====

SECONDAIRE & DE LUMINESCENCE SOUS BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE(24)

=====

Le microscope à balayage permet aisément de mettre en évidence de telles variations.

Comme le montre la Figure 6, réalisée avec une tension d'accélération de 5 kV, on constate que, suivant la quantité d'électrons reçue par un point de l'objet, les propriétés varient en cours d'observation.

La photographie 6a est l'image en conductivité d'une couche vaporisée. Une partie de la surface, préalablement irradiée au grossissement x500, est un carré au centre de l'image lorsqu'elle est ensuite examinée au grossissement x150. La zone centrale qui a reçu, en chaque point, huit fois plus d'électrons que les zones périphériques, apparaît en clair : le bombardement électronique provoque donc une augmentation de la conductivité.

L'image électronique d'un monocristal de Sulfure de Cadmium (Figure 6b) montre que tous les points de la surface ne possèdent pas le même coefficient d'émission secondaire. Le contraste résulte, en majeure partie, de la topographie de la surface (rétrodiffusion) mais les défauts primaires et l'orientation cristalline modifient le pourcentage de

secondaires vrais qui, à cette tension, est encore suffisamment important pour qu'il soit possible de mettre en évidence ses modifications locales. En pratiquant le même mode d'observation que précédemment, la zone centrale apparaît en sombre : le bombardement électronique provoque une diminution de l'émission secondaire vraie.

Enfin la photographie 6c est obtenue en utilisant l'intensité lumineuse totale émise par un monocristal de Sulfure de Cadmium.

Comme dans le cas précédent, l'émission lumineuse semble liée à l'organisation du réseau : une zone possédant une concentration importante en imperfections sera plus émissive qu'une zone où le réseau sera ordonné.

3.2.1. Remarques sur les résultats

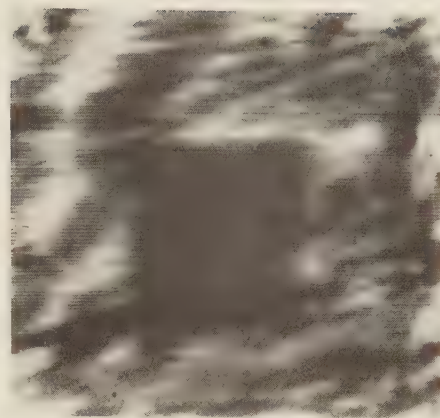
α) Ces résultats montrent que la conductivité et l'émission secondaire sont étroitement liées. En effet, puisque dans le premier cas on forme l'image avec les variations du courant ($I_p - I_s$), I_p étant constant et que, dans le deuxième, on utilise les variations du courant I_s , les images obtenues sont donc complémentaires. Ceci est d'ailleurs illustré par les photographies de la Figure 7 qui représentent la même zone d'un monocristal de Sulfure de Cadmium observée par les deux méthodes. C'est pourquoi, dans l'étude qui suit, il nous a paru nécessaire de ne pas dissocier ces deux effets.

β) On pourrait penser que les modifications des images observées après irradiation aux forts grossissements (Figures 6a et 6b) proviennent d'une accumulation superficielle des charges électriques qui n'ont pas le temps de s'écouler entre deux passages successifs du spot, alors qu'aux faibles grossissements, la surface reviendrait à son potentiel initial.



50 μ

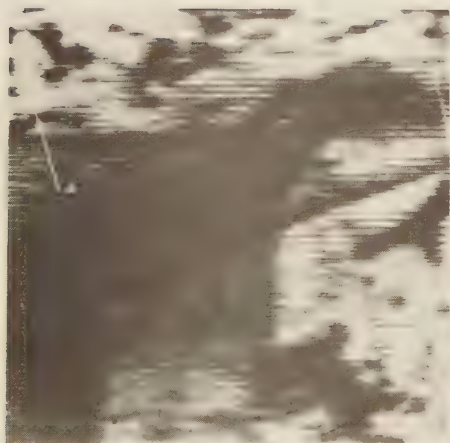
(a) CONDUCTIVITE



50 μ

(b) EMISSION SECONDAIRE

Fig.8 MONOCRISTAL DE SULFURE DE CADMIUM (X 150)



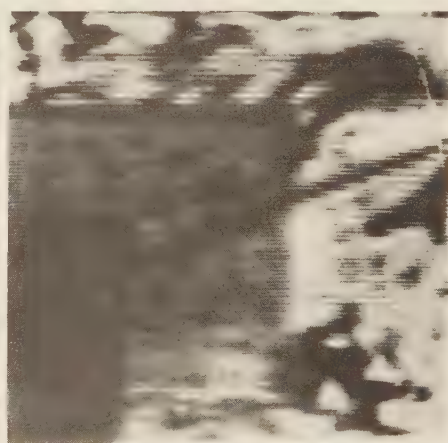
50 μ

(a) FILTRE ROUGE



50 μ

(b) FILTRE VERT



50 μ

(c) EMISSION TOTALE

Fig.14 EMISSION LUMINEUSE D'UN MONOCRISTAL

Les faits qui viennent infirmer cette hypothèse sont les suivants :

a-) cette accumulation, par sa charge d'espace, devrait modifier le faisceau primaire. Or, nous n'avons jamais observé de variations dans la définition.

b-) à partir d'une certaine limite, il ne se produit pas, comme pour les isolants tels que le mica, une décharge créant une perturbation de l'image.

c-) en reprenant l'examen après un arrêt prolongé de l'excitation (jusqu'à 150 heures), on retrouve l'image de la surface identique à celle observée au moment de la fin de l'irradiation (Figure 6b).

8) Nous avons signalé que le contraste des images provient, en majeure partie, de la topographie de la surface. Ceci est particulièrement net sur les clichés 6a et 6b : une couche vaporisée présente une surface uniforme alors qu'un monocristal offre un relief assez important pour modifier le coefficient de rétrodiffusion (réflexion comprise).

3.3. RESULTATS OBTENUS

=====

D'une façon systématique, les phénomènes observés sont identiques et ceci quelle que soit la nature de la cellule examinée.

3.3.1. Conductivité

Au cours du bombardement, la conductivité apparente croît jusqu'à une saturation (Figure 8a). Le temps nécessaire pour parvenir à cette saturation est fonction de la quantité d'électrons reçue en chaque point : il est d'autant plus court

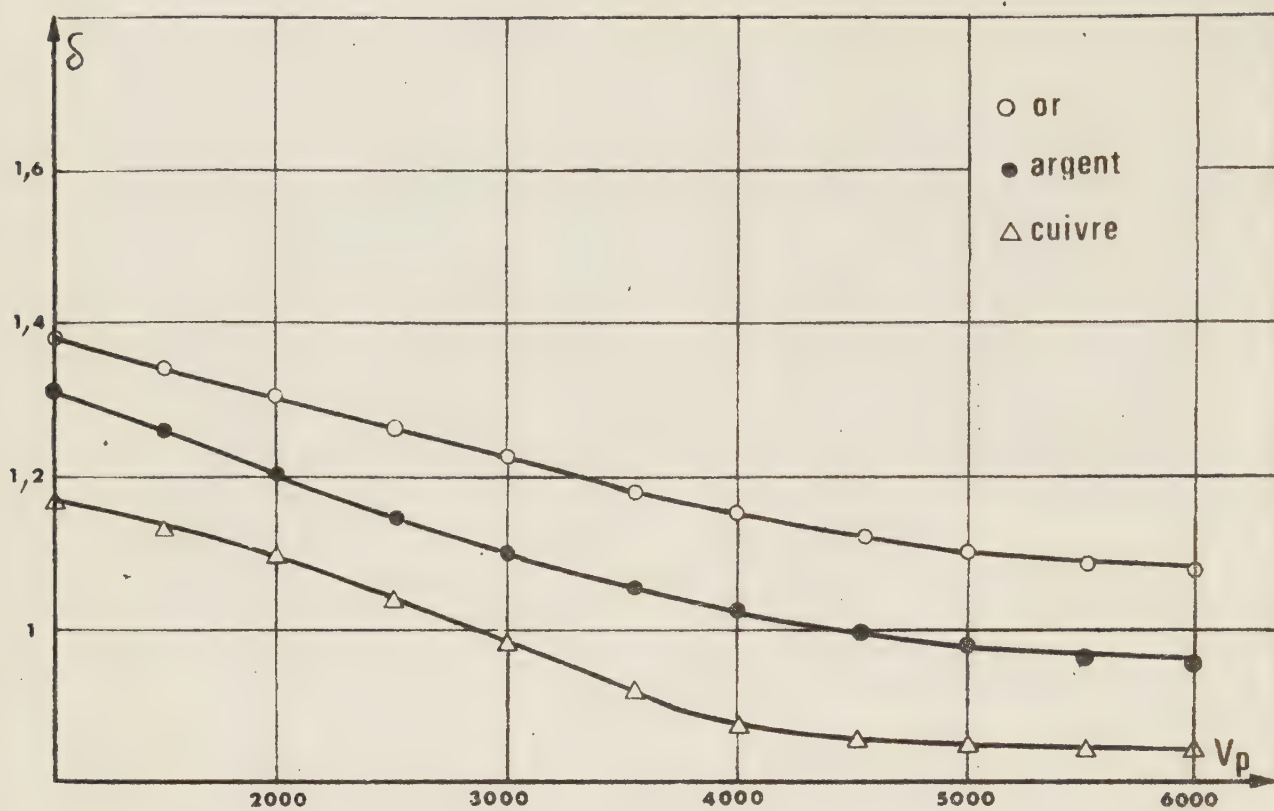
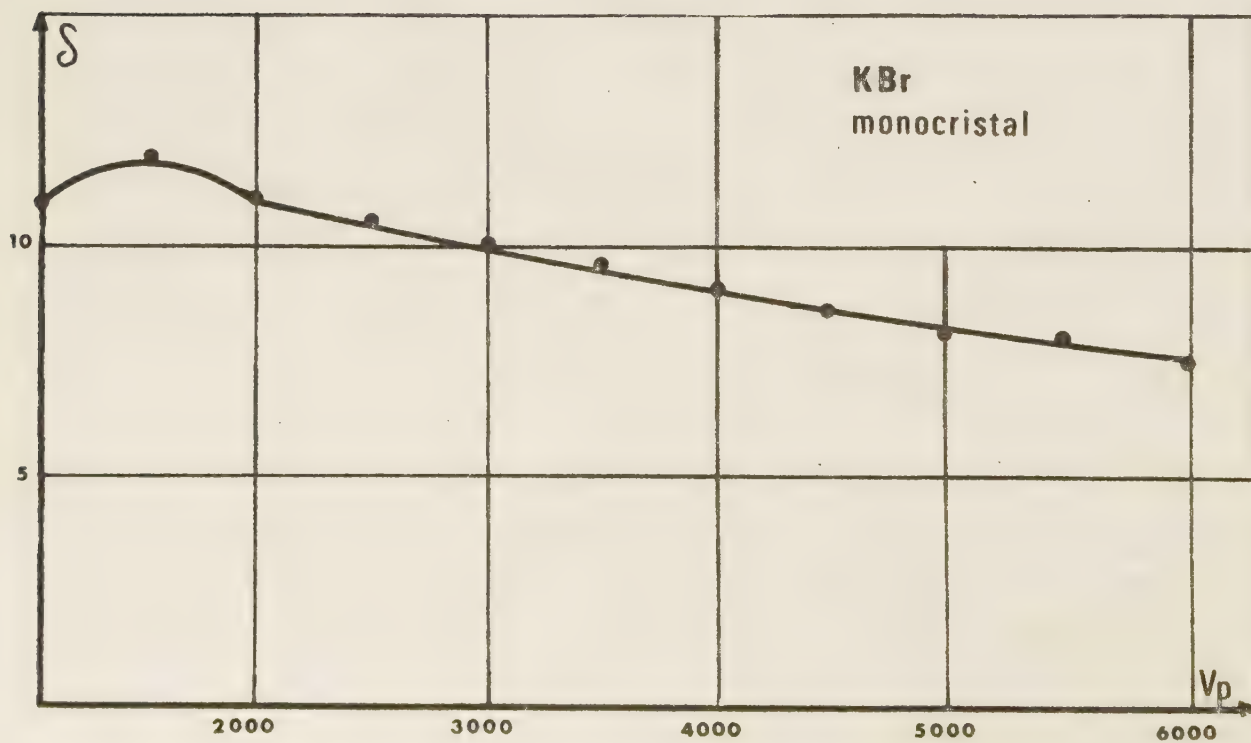


Fig. 9



que la densité électronique incidente est grande. On peut agir sur ces facteurs en faisant varier l'intensité du faisceau, la tension d'accélération des électrons et la vitesse de balayage (grossissement et fréquence image).

3.3.2. Emission secondaire

Comme le montre la Figure 8b, l'émission secondaire diminue en cours d'irradiation. On retrouve, également, le fait que les images sont complémentaires. L'aspect de la zone centrale, examinée au fort grossissement avec une densité électronique élevée, est modifié et la perturbation ainsi créée possède une durée de vie très grande puisqu'elle est encore visible plusieurs jours après l'arrêt de l'excitation.

Afin de préciser quantitativement les variations subies par le coefficient d'émission secondaire en cours d'irradiation, nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit en 2.2.2.

Des mesures préliminaires, effectuées avec des corps tels que le cuivre, l'or, l'argent et les halogénures alcalins, nous ont fourni des valeurs de δ identiques à celles obtenues par d'autres auteurs (14, 18, 25, 26, 29). De plus, il nous a été possible de déterminer le coefficient d'émission secondaire des métaux jusqu'à une tension de 6 KV. Les courbes de la Figure 9 représentent les variations de δ en fonction de la tension d'accélération primaire pour l'or, l'argent et le cuivre. La courbe de la Figure 9bis est relative à un monocristal de bromure de potassium.

L'étude de nombreux échantillons de Sulfure de Cadmium a fourni les résultats représentés sur les figures 10, 11 et 12. Ceux-ci nous ont permis de mettre en évidence l'influence de divers facteurs :

3.3.2.1. Structure de l'échantillon (Figure 10)

L'émission secondaire est liée à la structure de l'échantillon. Quelle que soit la tension d'accélération des électrons primaires, le coefficient d'émission secondaire d'un monocristal est toujours inférieur à celui d'une couche vaporisée : pour une tension de 5 KV, δ est voisin de 1 pour un monocristal alors qu'il est compris entre 1,2 et 1,3 pour une couche vaporisée. Lorsque la tension diminue, δ varie, mais l'ordre précédent est respecté.

3.3.2.2. Energie des primaires (Figure 10)

Le coefficient d'émission secondaire varie avec l'énergie des primaires et passe par un maximum dont la valeur dépend de la structure mais qui se situe toujours aux environs de 2000 volts. Du côté des fortes énergies, δ tend vers 1 pour les échantillons vaporisés et frittés et vers 0,9 pour les monocristaux. L'appareil utilisé ne nous permet pas de déterminer avec précision le comportement de δ lorsque l'énergie primaire est inférieure à 1000 eV.

La comparaison des courbes $\delta = f(V_p)$ des métaux, des isolants et de composés tels que le Sulfure de Cadmium montre la différence de comportement de chacune de ces catégories de corps sous bombardement électronique. Alors que la valeur maximum de δ est inférieure à 1000 volts pour les métaux (800 volts pour l'or et l'argent, 600 volts pour le cuivre), elle est de 1500 volts pour le bromure de potassium et de 2000 volts pour le Sulfure de Cadmium.

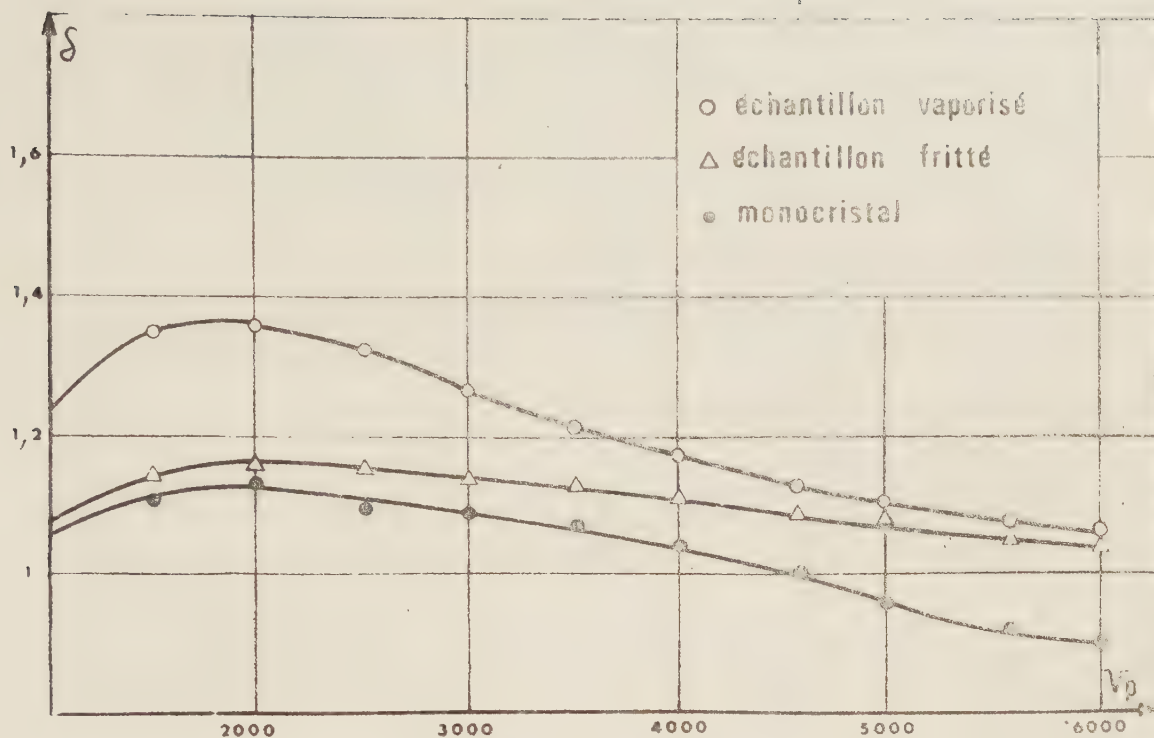


Fig. 10

3.3.2.3. Temps d'irradiation (Figure 11)

Nous avons vu qualitativement (Figure 8) que, contrairement aux métaux, le coefficient d'émission secondaire diminue quand, pour une tension donnée, la durée d'irradiation, c'est-à-dire la quantité d'électrons reçue en chaque point, augmente. Cette diminution dépend de la structure de l'échantillon : 10 % pour un monocristal et 25 % pour les couches vaporisées ou frittées. Très rapide en début d'irradiation, elle tend ensuite vers une stabilisation et le temps mis pour l'atteindre est essentiellement fonction de la densité électronique : il peut varier de quelques minutes à plusieurs heures lorsque la densité passe de 1 A/cm^2 à 10^{-3} A/cm^2 .

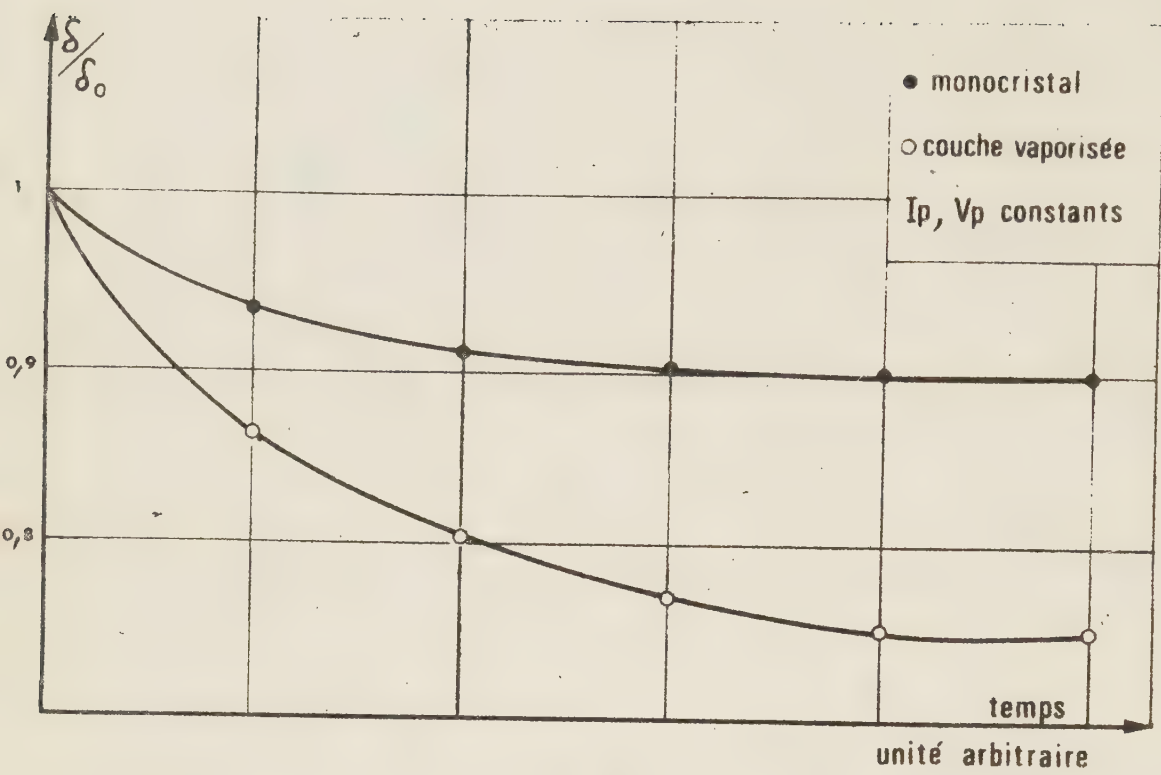


Fig. 11

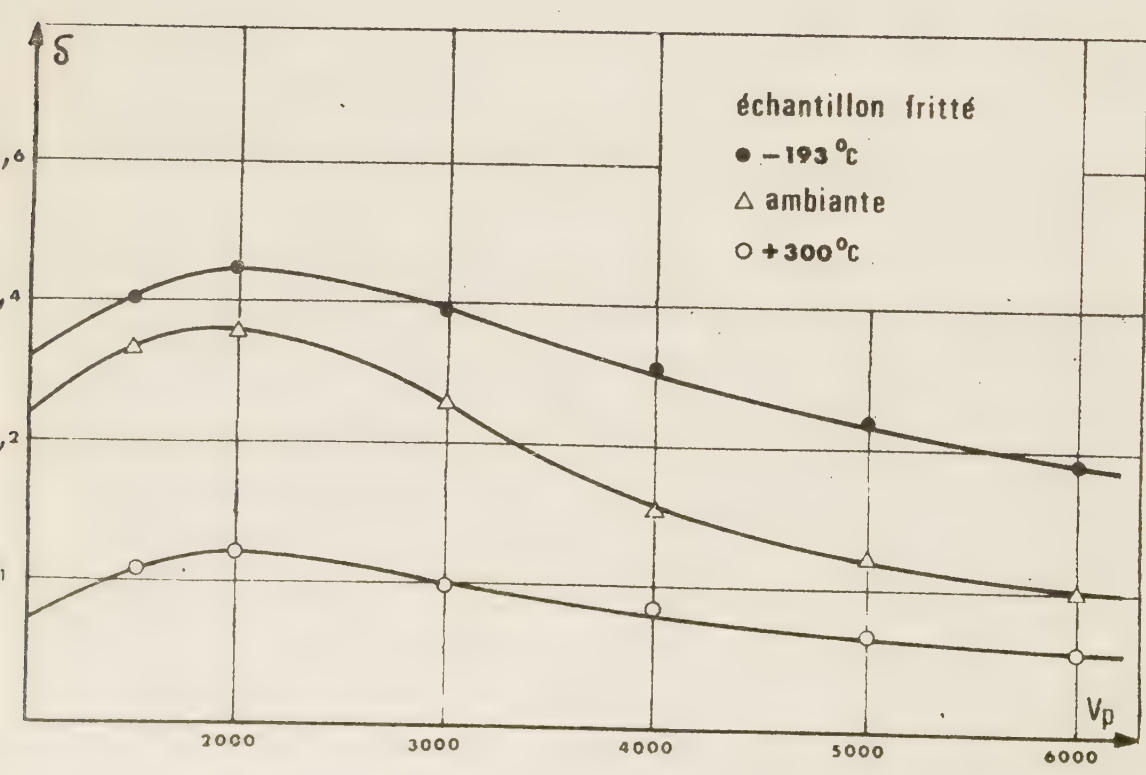


Fig. 12

Précisons, en outre, que la valeur limite de δ ne semble pas être modifiée par les traitements de dopage ou de recuit. Les courbes de la Figure 11 illustrent ces variations.

3.3.2.4. Température (Figure 12)

Le coefficient d'émission secondaire augmente quand la température diminue et inversement. Ces évolutions sont conformes à celles signalées par quelques auteurs (27, 28, 29) sur le germanium, l'oxyde de magnésium et les halogénures alcalins. Le maximum, restant situé entre 2000 et 2500 volts, passe, pour un échantillon fritté par exemple, de 1,35 à l'ambiante à 1,50 à -193°C et atteint 1,05 à $+300^{\circ}\text{C}$.

Ces résultats sont résumés sur la Figure 13 où on a représenté les variations de δ pendant un cycle thermique pour un échantillon donné. δ voisin de 1,2 à l'origine (a), atteint la valeur 1 pour une température de 300°C (b). Après le retour à l'ambiante, δ a diminué (c) car le temps de bombardement modifie le coefficient d'émission secondaire (on vérifie d'ailleurs que la mesure initiale n'a pas varié sur une zone voisine non bombardée). Le refroidissement de l'échantillon provoque une augmentation de δ (d). La fermeture du cycle thermique redonne la valeur 1,1. Tous les cycles ultérieurs suivront la courbe b, c, d quel que soit leur ordre.

3.3.3. Luminescence

Le Sulfure de Cadmium émet, sous irradiation électronique, deux bandes : l'une située dans le rouge, l'autre dans le vert (5, 7). On constate que cette émission est localisée en certaines zones bien précises de la surface de

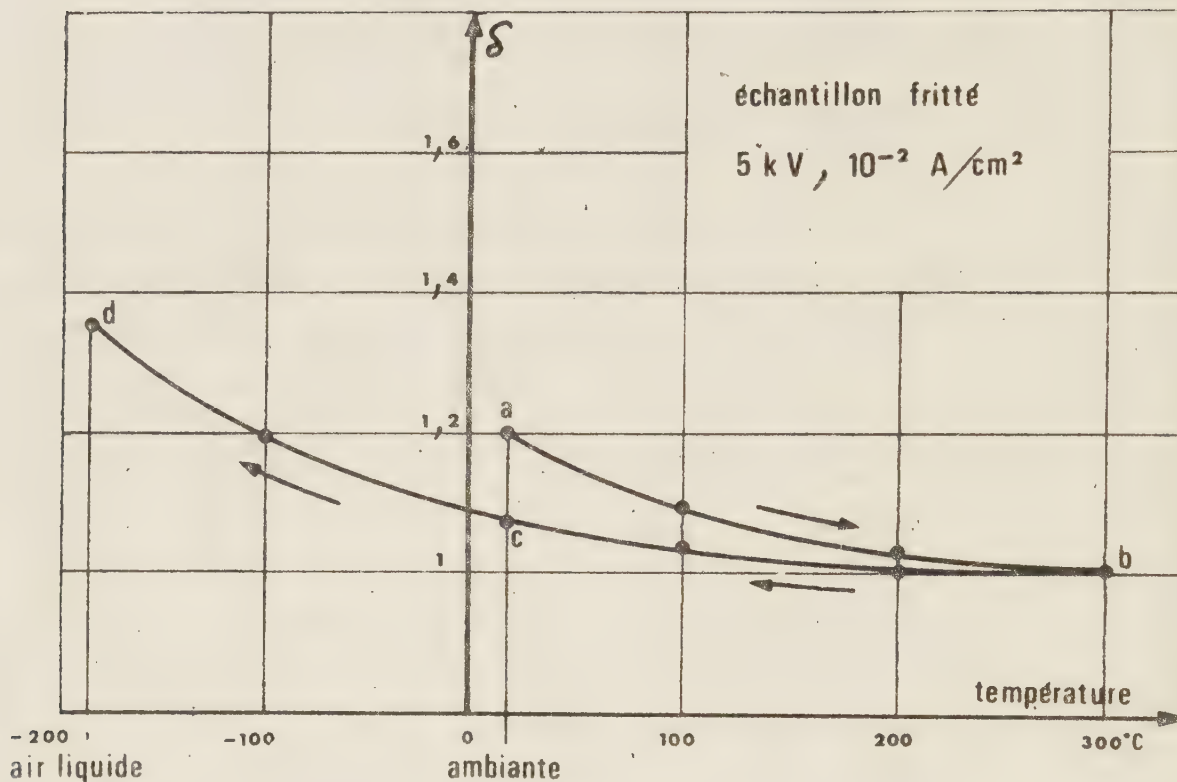


Fig. 13

l'objet. La Figure 14a est l'image obtenue en utilisant la totalité de l'intensité lumineuse d'un monocristal de Sulfure de Cadmium très photoconducteur. Les Figures 14b et 14c représentent les images de la même région réalisées en sélectionnant les photons émis au moyen de filtres rouge et vert.

Elles montrent des différences sensibles entre l'intensité des réponses des différentes régions. On constate, d'autre part, que les zones luminescentes ne se comportent pas de la même manière. Certaines émettent dans un domaine

spectral bien déterminé : ainsi la partie A émet dans le rouge et la partie B dans le vert.

Un abaissement de la température renforce le rouge tandis que le vert est accru par chauffage.

Avec ce dispositif, il n'est pas possible de déterminer les déplacements éventuels des longueurs d'onde, mais seulement les variations des intensités.

Enfin la modification, à température ambiante, en fonction du bombardement n'intervient que pour les très fortes densités de courant : on obtient une désactivation appréciable de la luminescence pour une intensité supérieure à 1 A/cm^2 pendant 15 minutes au grossissement x500. Dans ces conditions, il faut supposer qu'apparaît un phénomène de contamination de la surface car, contrairement aux observations à faible intensité (7), les deux bandes lumineuses subissent le même affaiblissement (Figure 14).

3.3.4. Remarques sur ces résultats

Les résultats que nous venons de décrire sont indépendants de la nature et de l'épaisseur de l'objet (monocristal de 0,5 à 3 mm, couches vaporisées de 0,1 à 1 micron, plaquettes frittées d'environ 1 mm). Il semble donc évident que le transfert des charges a lieu en surface et non à travers l'échantillon.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé le montage représenté sur la Figure 15.

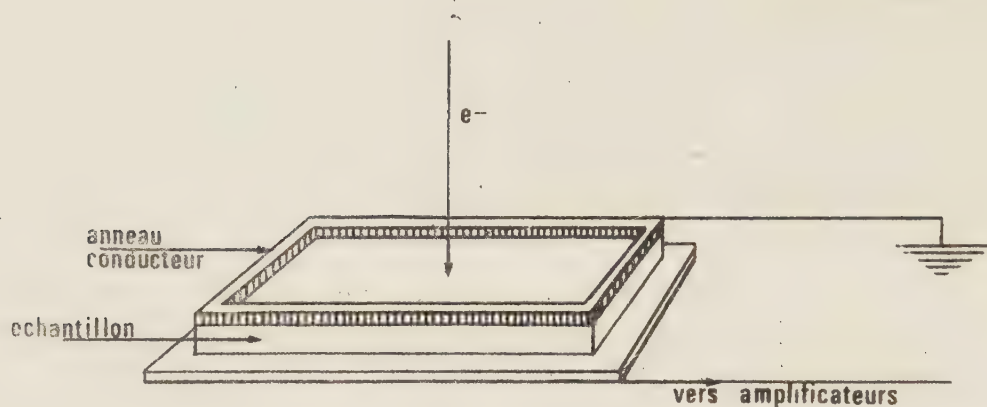


Fig. 15

La surface du cristal à examiner est entourée d'un anneau conducteur déposé par métallisation et mis à la masse. Si la transmission des électrons s'effectue par le volume, l'image observée ne doit subir aucune altération du fait de l'introduction d'un tel dispositif. Or, nous avons constaté la disparition presque totale du contraste alors que l'image d'émission secondaire n'est pas modifiée. Il faut donc en conclure que la conductivité mise en jeu est essentiellement superficielle et que, mis à part les échantillons vaporisés pour lesquels la profondeur de pénétration des électrons de 5 KV est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche (30), la conductivité en volume est négligeable.

De plus, les substances étudiées ont une mauvaise conductibilité et si $\delta > 1$, le départ d'électrons fait apparaître des charges positives en surface. Si elles ne sont pas parfaitement localisées, c'est-à-dire bloquées par le réseau ou intrinsèques à une classe d'atomes, elles devront pouvoir migrer quand on polarise le montage précédent. On verrait alors disparaître les traces d'irradiation aux forts grossissements, ce que nous n'avons jamais constaté.

On peut donc en déduire, d'une part, que la transmission des charges se produit essentiellement en surface, d'autre part que les électrons secondaires, qui sont à l'origine des modifications observées, proviennent de sites parfaitement localisés dans le réseau.

-:-:-:-

4 - INTERPRETATIONS THEORIQUES

4.1. INTERACTIONS ELECTRONS-SOLIDE =====

Les électrons incidents, en pénétrant dans le solide, excitent ceux de la bande de valence. En leur transmettant une énergie supérieure à E_g , largeur de la bande interdite, ces derniers peuvent s'échapper ou bien revenir à l'état fondamental par chocs successifs avec d'autres électrons, engendrant ainsi un phénomène de cascade. Mais les transferts ne sont pas tous possibles et la plus faible énergie que conserve un électron excité correspond à l'énergie minimum nécessaire à la formation d'un exciton.

4.1.1. Emission secondaire

Ces électrons excités constituent des secondaires internes. La théorie élémentaire développée par Salow (13) et Bruining (18) est basée sur l'hypothèse que le coefficient d'émission secondaire est une fonction de l'énergie E_0 des primaires. Ceci peut s'écrire sous la forme :

$$\delta = \int n(x, E_0) f(x) dx \quad [1]$$

où $n(x, E_0)dx$ représente le nombre moyen de secondaires produit par électron primaire incident dans une couche d'épaisseur dx à la profondeur x , $f(x)$ étant la probabilité pour un secondaire de pouvoir s'échapper de la surface. On admet, généralement, que celle-ci est une fonction

exponentielle de la profondeur à laquelle l'électron est produit, c'est-à-dire :

$$f(x) = c e^{-\alpha x} \quad (\text{loi d'absorption}) \quad [2]$$

De plus, on suppose que le nombre de secondaires créés dans une couche d'épaisseur dx est proportionnel à la perte d'énergie moyenne par primaire incident, soit :

$$dn = - b dE \quad [3]$$

On peut admettre que les électrons pénétrant dans la matière sont ralentis suivant la loi de Whiddington, c'est-à-dire que l'énergie d'un primaire parvenu à la profondeur x sera exprimée par :

$$E_x = \sqrt{E_0^2 - ax} \quad [4]$$

d'où la profondeur de pénétration maximum :

$$x_{\max} = \frac{E_0^2}{a} \quad [5]$$

Le coefficient d'émission secondaire aura alors pour expression :

$$\delta = \frac{abc}{2} \int_0^{\frac{E_0^2}{a}} \frac{e^{-\alpha x}}{\sqrt{E_0^2 - ax}} dx \quad [6]$$

En effectuant le changement de variable $y^2 = \frac{\alpha}{a} (E_0^2 - ax)$, il vient :

$$\delta = bc \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \exp \left(-\frac{\alpha}{a} E_0^2 \right) \int_0^{E_0 \sqrt{\frac{\alpha}{a}}} e^{y^2} dy \quad [7]$$

Cette fonction, ou ses variantes (31, 32), représentent assez bien les courbes $\delta = f(V_p)$. Malgré tout, il a été nécessaire d'introduire plusieurs hypothèses simplificatrices, en particulier :

a) On suppose que l'on peut faire une nette distinction entre le mécanisme de production des secondaires et celui de leur émission. Mais ceci n'est valable que dans le cas précis des isolants où la bande interdite est large : les électrons secondaires peuvent alors perdre leur énergie avec les autres électrons du réseau uniquement si elle est supérieure à celle nécessaire pour produire un exciton. Il en résulte une réduction considérable du nombre de secondaires internes possibles. (On néglige en première approximation, les niveaux discrets de la bande interdite). Un électron libre, en mouvement dans un isolant, perd donc son énergie essentiellement par interaction avec les vibrations du réseau. Dans un pareil cas, l'énergie cédée par un électron lors d'une collision est petite ($\simeq 0,05$ eV) (35).

Par contre, pour les métaux dont la bande interdite n'existe pas, le nombre de chocs avec transfert d'énergie entre électrons secondaires et électrons du réseau est plus grand. La probabilité, pour un électron excité, d'arriver à la surface avec une énergie suffisante lui permettant de franchir la barrière de surface est donc beaucoup plus grande pour les isolants que pour les métaux. On explique ainsi qualitativement la valeur très inférieure du coefficient d'émission secondaire des métaux ($\delta_{\max} \leq 1,5$) par rapport à celle des isolants ($5 \leq \delta_{\max} \leq 15$).

Les semi-conducteurs dont la bande interdite est étroite se classent, de ce point de vue, dans la catégorie des métaux.

b) On néglige la distribution d'énergie des secondaires internes.

c) On adopte une loi d'absorption exponentielle pour interpréter le processus de sortie sans tenir compte des phénomènes physiques mis en jeu. Or, des pertes d'énergie des électrons secondaires peuvent provenir de leur interaction avec :

- 1°- les vibrations du réseau,
- 2°- les électrons de valence,
- 3°- les électrons de conduction,
- 4°- les défauts du réseau.

Dans le cas des métaux, l'interaction avec les électrons libres (3) est prépondérante.

Pour les semi-conducteurs et les isolants, les trois autres types d'interaction agissent sur le coefficient d'émission secondaire. Leurs influences, étudiées par ailleurs (cf. Section 4.2.) montrent l'importance de divers facteurs en particulier la température, la largeur de la bande interdite et la concentration en défauts. En ce qui concerne ce dernier point, Johnson et Mc Kay (27) ont montré que, pour des cristaux de germanium, δ est indépendant de la densité des électrons dans la bande de conduction lorsqu'elle est inférieure à 10^{18} électrons par cm^3 . Gobrecht et Speer (34) indiquent des variations de quelques pour cent de δ_{max} pour des couches de germanium vaporisées possédant des concentrations d'impuretés différentes, celles-ci étant, toutefois, plus petites que 0,1 %.

Il faut, d'autre part, tenir compte de l'influence des défauts créés par l'irradiation sur l'émission secondaire.

Bruining et de Boer (35) ont signalé une réduction de δ à la suite du bombardement électronique d'une couche de NaCl vaporisée. Dekker (36) a observé des diminutions de 40 % de l'émission secondaire pour des monocristaux de MgO au cours d'un bombardement qui engendre une concentration de 10^{20} centres de couleur par cm^3 .

Le même auteur signale, d'autre part (33) que l'interaction des excitons avec les niveaux donneurs d'un cristal isolant peut provoquer une exaltation de δ . Ce fait a été mis en évidence par Pinard (16) dans les halogénures alcalins où les excitons ionisent les centres F.

On peut donc conclure que l'émission secondaire sera affectée uniquement lorsque la concentration en défauts neutres est importante, ou bien s'il y a formation de défauts chargés.

4.1.2. L'émission de photons ou cathodoluminescence

En général, un photon sera émis quand un électron, porté à un niveau excité, retombe dans la bande de valence.

Suivant la nature de cet état excité, il faut distinguer :

- la luminescence directe,
- la luminescence par excitons.

a) La luminescence directe

Les électrons excités migrent au sein du cristal jusqu'à ce qu'ils rencontrent :

- soit un piège,
- soit un centre luminogène.

Dans le piège, l'électron est immobilisé tant qu'il n'a pas acquis, par excitation thermique, une énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction. La durée de vie de l'électron ainsi piégé dépend de la profondeur ΔE du piège et de la température.

Les centres luminogènes sont dus aux atomes étrangers du réseau qui agissent de manière isolée. L'électron atteint d'abord un état excité situé près de la bande de conduction (donneur) et se combine avec un trou capté par le niveau fondamental (accepteur) situé près de la bande de valence grâce à une transition radiative.

Dans le cas particulier du Sulfure de Cadmium, on admet qu'il existe des places vacantes laissées par des atomes de soufre. Leur nombre est d'autant plus grand que le pourcentage d'activateurs est plus élevé, ces derniers pouvant être des atomes de cadmium en excès. Pour assurer la neutralité électrique locale, les vacances sont occupées par deux électrons et constituent alors un centre F' $\star$. Les niveaux d'énergie de ces centres se trouvent situés entre 0,3 et 0,5 eV au-dessous de la bande de conduction (39). On attribue l'émission rouge à la capture radiative d'un de ces électrons par un trou de la bande de valence (5, 37, 38).

$\star$ Nota : La dénomination "Centre F' " a été attribuée à une lacune soufre occupée par deux électrons, par analogie avec la notation utilisée pour les centres de couleur des halogénures alcalins où l'on désigne par centre F' une lacune ionique négative ayant piégée deux électrons.

Le centre ainsi ionisé revient à son état initial par capture d'un électron. Un autre mode possible d'ionisation des centres F' est l'expulsion d'un électron par le bombardement primaire.

b) La luminescence par excitons

Un électron insuffisamment excité pour atteindre la bande de conduction peut, néanmoins, rester à un niveau situé dans la bande interdite en demeurant lié au trou engendré dans la bande de valence. Cette paire électron-trou électriquement neutre, l'exciton, est à l'origine de transferts d'énergie car il est capable, pendant un temps très court (de l'ordre de 10^{-8} seconde), de migrer sur des trajets voisins de 1000 distances interatomiques (40, 41). La recombinaison d'un exciton est favorisée par la proximité d'un défaut du réseau et l'énergie associée apparaît alors sous plusieurs formes simultanées :

- émission d'un photon,
- production de phonons pouvant engendrer, à leur tour, d'autres excitons, la probabilité de ces deux émissions dépendant de la température.

La luminescence verte du Sulfure de Cadmium (2,48 eV) a été attribuée à une transition quasi bande à bande malgré son caractère très peu probable (non conservation de la quantité de mouvement). Lorsque les concentrations en impuretés sont supérieures à 10^{19} atomes/cm³, il est possible d'expliquer cette émission en envisageant une déformation des bandes au voisinage des impuretés. Les échantillons étudiés (spectroscopiquement purs) ne permettent donc pas d'utiliser cette interprétation. D'autre part, de nombreux résultats expérimentaux conduisent à donner, à la bande interdite, une valeur comprise entre 2,50 et 2,55 eV à la température ambiante (42, 43, 44)

et à attribuer aux excitons les pics d'absorption et d'émission aux énergies légèrement inférieures (45, 46).

Il semble donc logique d'admettre que l'émission verte résulte de la recombinaison, au voisinage d'un défaut, des excitons créés par bombardement électronique. Mais il faut supposer alors que la probabilité d'émission de phonons est faible vis-à-vis de celle des photons puisque :

- d'une part, la luminescence verte est quasi monochromatique,
- d'autre part, les niveaux excitoniques sont très près de la bande de conduction. C'est pourquoi d'ailleurs, contrairement aux isolants, les effets dus uniquement à leur présence sont difficilement observables dans le Sulfure de Cadmium.

4.1.3. Création de défauts

L'énergie du bombardement électronique est très insuffisante pour accroître directement le nombre de défauts. Le mécanisme de leur production, si elle existe, doit présenter alors un caractère cumulatif.

De telles transformations ont été attribuées à l'action des excitons dans des isolants comme les halogénures alcalins (16, 40, 48).

Toutefois, si un processus de ce type est capable d'engendrer des défauts dans le Sulfure de Cadmium, leur nombre est certainement insuffisant pour modifier les propriétés dues à ceux préexistant dans le solide. En effet, contrairement à nos observations, une augmentation considérable de la concentration en défauts devrait entraîner :

- a) un accroissement de l'émission rouge par un effet direct,
- b) un accroissement de l'émission verte puisque leur formation nécessiterait un très grand nombre d'excitons, le pourcentage d'énergie qu'ils libèrent sous forme de phonons étant très faible.

Dans les échantillons utilisés, les études de photoconductivité et de luminescence conduisent à attribuer, aux centres F' et aux niveaux d'impuretés, les propriétés observées. Il faut aussi signaler que les joints de grains, dislocations, atomes de substitution et lignes de glissement représentant un état désordonné, sont favorables aux recombinaisons exoénergétiques.

2. INTERPRETATIONS DES VARIATIONS D'EMISSION SECONDAIRE ET DE LUMINESCENCE

L'étude théorique des différents processus d'interaction électrons-solide aux énergies considérées montre que leurs manifestations extérieures dépendront du nombre d'électrons contenus dans la bande de conduction et du nombre de centres F' . La Figure 16 est le résumé des différents modes possibles d'excitation :

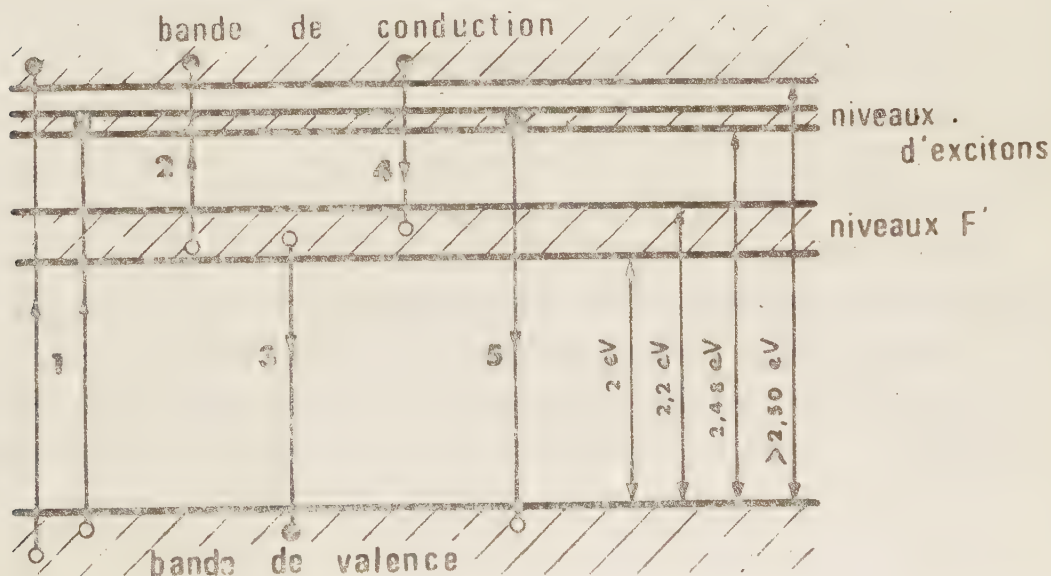


Fig. 16

- 1- Excitation par bombardement primaire d'un électron de la bande de valence. Il se forme alors des électrons libres et des excitons.
- 2- Ionisation directe des centres F' :
 - . par bombardement primaire,
 - . par un exciton,
 - . par effet thermique.
- 3- Ionisation radiative rouge d'un centre F' .
- 4- Piégeage d'un électron par un centre F' ionisé.
- 5- Recombinaison radiative verte d'un exciton.

On voit que le nombre d'électrons dans la bande de conduction dépendra de l'importance relative des divers processus d'excitation et de recombinaison, fonction eux-mêmes des conditions extérieures (puissance primaire, température).

Nous avons négligé, dans le schéma précédent, tous les autres centres mis en évidence par les études de photoconductibilité ou de luminescence. La plupart de ceux-ci apparaissent comme des impuretés ajoutées volontairement au réseau. Les échantillons utilisés étant spectroscopiquement purs, la concentration de ces atomes étrangers est certainement faible devant la concentration en centres F' .

4.2.1. Examen des échantillons à 20°C

Nous avons signalé que le coefficient d'émission secondaire était lié à la structure de l'échantillon. Celui des monocristaux, inférieur à celui des couches vaporisées, montre que, pour ceux-ci, les électrons sont plus facilement portés dans la bande de conduction car ils possèdent une faible probabilité de capture. Dans le cas des couches vaporisées par contre, la valeur plus petite de l'émission secondaire met en évidence la présence d'une grande concentration de centres F'

ce qui est parfaitement logique car, après le dépôt sous vide, le film vaporisé possède un excès de cadmium qui contribue à la formation de lacunes soufre dans le réseau.

Lorsque le temps d'irradiation augmente, la diminution observée de δ est également liée à la structure de l'échantillon. On peut donc penser que cette décroissance provient d'une modification des centres F' : ces derniers, dont les électrons sont plus faiblement liés que les électrons de valence, sont facilement ionisés en début d'irradiation. Il s'établit ensuite un équilibre entre les divers processus de transformation des centres F' .

Les centres ionisés apparaissent donc comme des charges positives qui, en s'opposant à l'émission des électrons secondaires, conduisent à la diminution de δ en fonction du temps d'irradiation. Etant parfaitement localisées, elles ne peuvent migrer, même sous l'action d'une forte tension appliquée à un anneau de garde : elles sont donc internes à l'échantillon et il est logique d'admettre que leur distance maximum de la surface est sensiblement égale à la profondeur de pénétration des électrons primaires. Notons aussi que l'émission secondaire ne dépend de la densité primaire que par l'intermédiaire des défauts sur lesquels elle agit.

4.2.2. Examen des échantillons à 200°C

Quand on élève la température de l'échantillon, le nombre d'électrons, dans la bande de conduction, augmente par suite de l'ionisation des centres F' ainsi que par l'accroissement de la densité des électrons intrinsèques. Aussi, les chocs de plus en plus nombreux, subis par les électrons excités,

entraîneront leur ralentissement et ces derniers seront, de ce fait, plus facilement captés par les centres F' ionisés.

La conjugaison de ces différents effets contribue à réduire la probabilité pour un électron excité d'atteindre la surface de l'objet et de s'en échapper. Il en résulte donc une diminution du coefficient d'émission secondaire. En outre, à haute température, le nombre de trous intrinsèques ne peut plus être négligé : ceux-ci pourront s'apparier avec les électrons ralentis et former des excitons, ce qui concourt également à la diminution de δ .

Mais, de plus, la recombinaison de ces excitons au voisinage des défauts de plus en plus nombreux provoquera une exaltation de l'émission verte, alors que l'ionisation des centres F' entraîne la diminution de l'émission rouge. Ainsi, l'augmentation de la température entraînera des évolutions dans les divers processus envisagés : elles conduiront, comme l'ont montré nos expériences, à la diminution à la fois de l'émission secondaire et de la luminescence rouge ainsi qu'au renforcement de la bande verte.

4.2.3. Examen des échantillons à -193°C

A basse température, les transitions thermiques des centres F' étant moins nombreuses, la concentration de ces derniers augmente, entraînant une exaltation de l'émission rouge.

Par contre, le nombre de défauts, préexistant dans l'échantillon, diminue, réduisant de ce fait la probabilité de recombinaison radiative des excitons. Les électrons libres ayant reçu une impulsion suffisante auront alors une probabilité beaucoup plus faible de céder leur énergie et pourront facilement

s'échapper du solide, provoquant alors un accroissement de l'émission secondaire.

4.2.4. Influence de la nature de l'objet

Quelle que soit la structure de l'objet examiné, nous avons toujours observé des phénomènes identiques, seule leur importance relative varie avec la nature de la cellule irradiée.

Nous avons, de plus, montré l'influence des défauts, en particulier ceux du type F', dont la concentration est intimement liée au mode de fabrication des échantillons. Il faut, toutefois, préciser que les films vaporisés, longuement recuits, ont un comportement qui se rapproche beaucoup de celui d'un monocristal.

D'autre part, nous n'avons pas parlé de l'influence possible des gaz adsorbés sur la valeur du coefficient d'émission secondaire, bien que certains auteurs aient pu mettre en évidence de faibles variations (48). Ces impuretés pourraient, en effet, jouer le rôle de capteurs d'électrons et, une fois ionisées, interviendraient par leur charge d'espace dans l'émission des électrons secondaires.

De toute manière, la valeur de δ dépend essentiellement de l'interaction entre les électrons excités et le réseau cristallin. Afin de mettre en évidence les variations de δ d'une façon un peu plus synthétique, nous pouvons envisager de classer les corps isolants et semi-conducteurs en trois catégories :

- ceux dont la bande interdite est large et qui possèdent peu de défauts. Dans ce cas, l'interaction des électrons

secondaires avec les vibrations du réseau est prépondérante et δ dépend alors essentiellement de la température.

- ceux qui possèdent une concentration élevée d'électrons dans la bande de conduction et pour lesquels l'interaction des secondaires avec les vibrations du réseau est masquée par celle avec les électrons libres.
- ceux enfin dont la structure est très désordonnée et même, éventuellement, amorphe, qui possèdent alors un coefficient d'émission secondaire indépendant de la température par suite de l'absence d'interaction électrons secondaires-vibrations du réseau.

Le Sulfure de Cadmium suivant sa température et son état cristallin, appartient à l'une de ces trois catégories :

- dans la première, on peut classer les monocristaux à basse température et à l'ambiante,
- dans la seconde, les monocristaux à haute température, les couches vaporisées ainsi que les échantillons frittés traités thermiquement,
- enfin les poudres ou les dépôts non recuits appartenant à la troisième catégorie.

Les différences importantes qui interviennent dans les processus d'émission secondaire sont bien reflétées par les courbes $\delta = f(V_p)$. Nous avons déjà donné les raisons pour lesquelles les valeurs prises par le maximum δ étaient variables suivant la nature du corps étudié (cf. 4.1.1.). Mais la position de ce maximum n'obéit pas à un ordre simple : tandis qu'il se produit pour une tension primaire d'environ 600 volts dans le cas des métaux et de 1000 volts pour les isolants, cette tension est comprise entre 1000 et 2000 volts pour les semi-conducteurs. Nous sommes donc amené à déterminer les facteurs

entrant en jeu et à étudier leur influence sur la position de ce maximum.

Dans ce but, on écrit l'expression [7] sous la forme :

$$\delta = bc\sqrt{\frac{a}{\alpha}} \exp\left(-\frac{\alpha}{a} E_o^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(E_o \sqrt{\frac{\alpha}{a}}\right)^{2n+1}}{n! (2n+1)} \quad [8]$$

passera par un maximum si $\frac{d\delta}{dE} = 0$, ce qui se traduit par (voir annexe 1) :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{a} E_{\max}^2\right)^n \frac{1}{n! (2n-1)} = 1 \quad [9]$$

La valeur exacte de cette série peut être atteinte en l'encadrant par des valeurs numériques. On obtient alors :

$$\frac{\alpha}{a} E_{\max}^2 = 0,854 \quad \text{soit} \quad E_{\max} = 0,92 \sqrt{\frac{a}{\alpha}} \quad [10]$$

Dans cette expression, seules entrent les constantes α et a , mais comme elles n'interviennent que par leur rapport, il est donc difficile de séparer l'influence des variations de chacune d'elles sur la position du maximum

La constante α représente la plus ou moins grande facilité de réabsorption des électrons secondaires internes. Il est certain que sa valeur dépend, non seulement de la barrière de surface et du travail de sortie, mais également de la présence de défauts dans le réseau ou de pièges à l'intérieur de l'échantillon.

La constante a , introduite par la relation de Whiddington, est liée à la pénétration des électrons primaires. Or, la validité de cette loi est actuellement mise en question. De nombreux travaux montrent, en effet, que la profondeur de pénétration et l'énergie du faisceau incident sont liées par une relation de la forme :

$$R = b E_0^n$$

l'exposant ne pouvant différer de 2 suivant le corps et le domaine d'énergie envisagée. Plus précisément, Feldman (30) donne l'expression empirique suivante, valable de 1 à 10 KeV :

$$R = 250 \frac{A}{\rho Z^{n/2}} E^n \quad [11]$$

dans laquelle $n = \frac{1,2}{1 - 0,29 \log Z}$, E est l'énergie en keV

R la profondeur de pénétration en angstroems et A, ρ, Z possèdent leur signification habituelle.

Connaissant R au moyen de cette loi et en supposant, en première approximation, que les pertes d'énergie des électrons primaires suivent la loi de Whiddington, on peut déterminer la valeur de a d'après la relation [5] pour différentes substances. Ce coefficient étant proportionnel à la densité, il est possible, au moyen d'une relation simple, d'obtenir le coefficient de réabsorption α des électrons secondaires connaissant l'énergie pour laquelle l'émission secondaire est maximum.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les résultats obtenus pour quelques corps caractéristiques.

La profondeur de pénétration a été calculée d'après [11] et a d'après [5]. La valeur moyenne du rapport $\frac{a}{\rho}$ est de 3.10^{11} et α s'obtient par la relation :

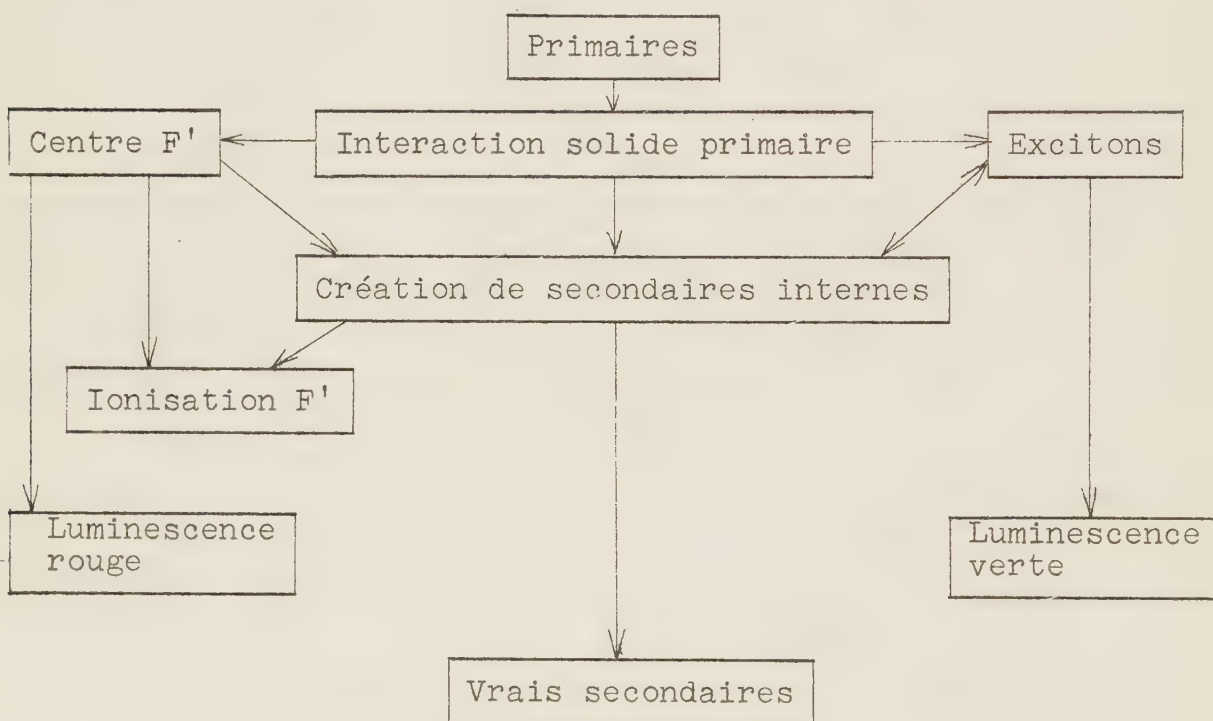
$$\alpha_{\text{cm}^{-1}} = \frac{2,5.10^{11} \rho}{E_{\text{max}}^2 (\text{eV})}$$

	R(1 KV) Å	a = (eV) ² cm ⁻¹	E _{max} eV	δ max	cm ⁻¹	Réf.
Au	10	10.10 ¹²	800	1,45	8.10 ⁶	a
Ag	32	3,3.10 ¹²	800	1,47	4.10 ⁶	a
Cu	60	1,7.10 ¹²	600	1,3	6.10 ⁶	a
NaCl	240	0,42.10 ¹²	1200	14	0,38.10 ⁶	b
KCl	180	0,56.10 ¹²	1200	12	0,35.10 ⁶	c
KBr	90	1,1.10 ¹²	1500	12	0,30.10 ⁶	
BeO	104	0,96.10 ¹²	2000	3,4	0,18.10 ⁶	d
Ge	160	0,6.10 ¹²	400	1,2-1,4	8,3.10 ⁶	e
CdS	44	2,3.10 ¹²	2000	1,2-1,4	0,30.10 ⁶	

- a - R. Kollath, Handbuch d.Physik 21, 232, 1956.
b - M.V. Gomoyunova, Sov.Phys.Solid State 1, 283, 1959.
c - B. Petzel, Thèse, Dresde, 1958.
d - K.H. Geyer, Ann.Physik, 42, 241, 1942.
e - J.B. Johnson, K.G. Mc Kay, Phys.Rev.93, 668, 1953.

On constate donc que, du point de vue réabsorption des électrons secondaires, le Sulfure de Cadmium a un comportement identique à celui des isolants alors que le germanium s'assimile aux métaux. De plus, la différence importante existant entre les maxima d'émission secondaire suggère que, outre la largeur de la bande interdite, les phénomènes de capture des électrons par les défauts jouent un rôle prépondérant.

Le schéma suivant résume les différents processus qui peuvent prendre naissance lors de l'interaction d'un faisceau électronique avec un solide tel que le Sulfure de Cadmium



CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons dégagé l'influence d'un bombardement électronique d'énergie moyenne sur les propriétés du Sulfure de Cadmium préparé sous ses différentes formes : monocristaux, couches vaporisées sous vide, échantillons frittés.

Les études expérimentales ont porté sur trois propriétés :

- l'émission secondaire,
- la conductibilité superficielle,
- la luminescence.

La détermination précise des variations de δ , directement liée à la conductibilité, en fonction de la température et des conditions d'excitation, nous a conduit à attribuer un rôle prépondérant à la structure cristalline de l'échantillon : pour une couche vaporisée ou frittée, le coefficient d'émission secondaire est toujours supérieur à celui d'un monocristal. En outre, l'irradiation électronique (effectuée par impulsions pour ne pas affecter les mesures) provoque une diminution de δ ; l'augmentation de la température entraîne sa variation en sens inverse.

De plus, les évolutions de la cathodoluminescence, dans les mêmes conditions, ont montré qu'il existe une étroite corrélation entre ces propriétés.

Nous avons ensuite tenté d'expliquer, qualitativement, ces phénomènes en les comparant à ceux observés sur d'autres corps, principalement les composés ioniques.

Cette étude théorique nous a conduit à apporter quelques précisions sur les processus d'interaction électron matière : le rôle déterminant de la réabsorption des électrons excités a été nettement mis en évidence. Ainsi, il nous a été possible d'interpréter les raisons pour lesquelles le Sulfure de Cadmium se comporte, sous bombardement électronique, tantôt comme un métal, tantôt comme un isolant.

-:-:-:-

ANNEXE

En développant e^{y^2} en série, on peut mettre l'expression :

$$\delta = bc \sqrt{\frac{a}{\alpha}} e^{-y_o^2} \int_0^{y_o} e^{y^2} dy \quad \text{avec } y_o^2 = \frac{\alpha}{a} E_o^2$$

sous la forme :

$$\delta = bc \sqrt{\frac{a}{\alpha}} e^{-y_o^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y_o^{2n+1}}{n! (2n+1)}$$

On a alors :

$$\frac{d\delta}{dy_o} = bc \sqrt{\frac{a}{\alpha}} e^{-y_o^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{y_o^{2n}}{n!} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y_o^{2n+2}}{n! (2n+1)} \right]$$

En posant $y_o^2 = x$

$$\frac{d\delta}{dy_o} = bc \sqrt{\frac{a}{\alpha}} e^{-x} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n!} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{(n-1)!(2n-1)} + 1 \right]$$

car :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{n+1}}{n! (2n+1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{(n-1)!(2n-1)}$$

donc :

$$\frac{d\delta}{dy_o} = bc \sqrt{\frac{a}{\alpha}} e^{-x} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! (2n-1)} \right]$$

Le premier facteur n'étant pas nul, l'extremum aura lieu nécessairement pour :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n! (2n - 1)} = 1$$

-:-:-:-

REFERENCES

- 1 - BUBE R. Photoconductivity of Solids. J. Wiley, 1960.
- 2 - LI CHIH-CHIEN, Sov.Phys.Sol.State, 1, 70, 1959.
- 3 - WLERICK G. Thèse, Paris, 1956.
- 4 - SHULTZE R.G., KULP B.A., J.Applied Phy., 33, 2173, 1962.
- 5 - BLEIL C.E., SNYDER D.D., SIHVONEN Y.T., Phys.Rev., 111, 1522, 1958.
- 6 - RYVKIN S.M. et Coll. Zhur.Tekh.Fiz., 24, 961, 1954.
- 7 - BOMBRE F., GANS F., Comptes Rendus Ac.Sc.252, 2209, 1961.
- 8 - DAVOINE F., GAUTHIER R., NOUAILHAT A.
J. Mic. 2, 135, 1963.
- 9 - DAVOINE F., PINARD P., MARTINEAU M.
J. Phys.Rad. 21, 121, 1960.
- 10 - HEIMANN W., GEYER K., Elekt.Nachr.Tech.17, 1, 1940.
- 11 - JOHNSON J.B., Phys.Rev., 73, 1058, 1948.
- 12 - POMERANTZ M.A., J.Franklin Inst., 241, 415, 1946.
- 13 - SALOW H., Z.Techn.Phys., 21, 8, 1940.
- 14 - GOMOYUNOVA M.V., Sov.Phys.Solid State, 1, 283, 1959.
- 15 - DAVOINE F., Thèse, Lyon, 1957.
- 16 - PINARD P., Thèse, Lyon, 1964.
- 17 - PINARD P., PARIS J.P., MATTEUDI G.
Comptes Rendus Ac.Sc. 259, 2187, 1964.
- 18 - BRUINING H., Physics and Applications of Secondary Electron
Emission, Pergamon Press, 1954.
- 19 - PALLUEL P.C.R., Comptes Rendus Ac.Sc., 224, 1492, 1947.
- 20 - REYNOLDS D.C., J.Opt.Soc.Am., 45, 136, 1955.
- 21 - GREENE L.C., REYNOLDS D.C., CZYZACK S.J.
J.Chem.Phys. 29, 1375, 1958.
- 22 - MATTEUDI G., Thèse, Lyon, 1965.
- 23 - GOERKE P., Ann.Telecom., 6, 325, 1951.
- 24 - DAVOINE F., PARIS J.P.,
Congrès Mic.Elec., Strasbourg, 1964.
- 25 - Mc KAY K.G., Adv. in Electronics, 1, 66, 1948.

- 26 - HACHENBERG D., BRAVER W., Adv.in Electronics, 11, 413, 1959.
- 27 - JOHNSON J.B., Mc KAY K.G.
Phys.Rev. 91, 582, 1953.
93, 668, 1954.
- 28 - BLANKENFELD G., Ann. Physik, 9, 48, 1951.
- 29 - PETZEL B., Thèse, Dresde, 1958.
- 30 - FELDMAN C., Phys.Rev., 117, 455, 1960.
- 31 - BARODY E.M., Phys.Rev., 78, 780, 1950.
- 32 - JONKER J.L.H., Philip Res.Repts., 9, 391, 1954.
- 33 - DEKKER A.J., Physica, 22, 361, 1956.
- 34 - GOBRECHT H., SPEER F., Z.Physik, 135, 602, 1953.
- 35 - BRUINING H., DE BOER J.H., Physica, 6, 834, 1939.
- 36 - DEKKER A.J., Solid State Physics, 6, 261, 1958.
- 37 - SIHVONEN Y.T., BOYD D.R., WOELKE C.D., Phys.Rev. 113, 965, 1959.
- 38 - VUYLSTEKE A.A., SIHVONEN Y.T., Phys.Rev., 113, 40, 1959.
- 39 - BROPHY J.J., Phys.Rev., 122, 26, 1961.
- 40 - SEITZ F., Imperfections in nearly perfect crystals.
J. Wiley, 1959.
- 41 - BALKANSKY M., J.Phys.Rad., 19, 170, 1958.
- 42 - AVINOR M., Thèse, Amsterdam, 1959.
- 43 - SOMMERS H.S., BERRY R.E., SOCHARD I.
Phys.Rev., 101, 987, 1956.
- 44 - DIEMER G., HOOGENSTRATEN W., J. Phys.Chem.Sol. 2, 119, 1957.
- 45 - THOMAS D.G., HOPFIELD J.J., Phys.Rev., 116, 573, 1959.
- 46 - GROSS E.F., RAZBIRIN B.S., Sov.Phys.Tech.Phys., 2, 2014, 1957.
- 47 - CURIE D., Luminescence Cristalline, Dunod.
- 48 - SMOLUCHOWSKI R. et Coll. Phys.Rev., 121, 484, 1961.
- 49 - DEKKER A.J., Physica, 21, 29, 1955.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :
DETERMINATION DES STRUCTURES MAGNETIQUES
PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM.R.BERNARD, Président

F.DAVOINE }
G.ASCH } Examineurs
P.PINARD }

J.BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 24 Juin 1965

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

